

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shinetsu FUJIEDA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ELECTRONIC DEVICE USING COATING EPOXY RESIN COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-052311	February 28, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 8 日
Date of Application:

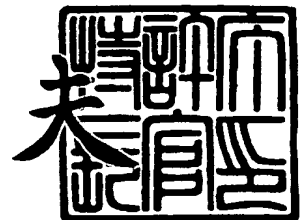
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 2 3 1 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 2 3 1 1]

出 願 人 株 式 会 社 東 芝
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PTS0217

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/06

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝
研究開発センター内

【氏名】 藤枝 新悦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝
研究開発センター内

【氏名】 奥山 哲生

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県深谷市幡羅町一丁目 9 番地 2 株式会社東芝 深
谷工場内

【氏名】 長内 久

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社東芝

【代理人】

【識別番号】 100088487

【弁理士】

【氏名又は名称】 松山 允之

【選任した代理人】

【識別番号】 100108062

【弁理士】

【氏名又は名称】 日向寺 雅彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 087469

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102774

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コーティング用エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた電子機器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) エポキシ樹脂、
 - (b) フェノール化合物及び有機金属化合物からなる潜在性触媒、
 - (c) ブチラール樹脂、
- 及び
- (d) 無機質充填剤

とを含有することを特徴とするコーティング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記無機質充填剤の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下で、前記コーティング用エポキシ樹脂組成物における該無機質充填剤の占める割合が 10 重量%以上 80 重量%以下であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

前記有機金属化合物が、金属錯体であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のコーティング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

前記フェノール化合物が、ビスフェノール S であり、また前記金属錯体が、ジルコニウム系化合物からなるものであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のコーティング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

前記エポキシ樹脂が、エポキシ樹脂ホモ重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載のコーティング用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

非水電解液を用いた電池に近接して配置されたバッテリー保護回路を有する電子機器であって、該バッテリー保護回路が、エポキシ樹脂と、フェノール化合物及び有機金属化合物からなる潜在性触媒と、ブチラール樹脂と、無機質充填剤と

を含有するエポキシ樹脂組成物によって被覆されたものであることを特徴とする電子機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はバッテリー保護基板用コーティング材に用いるエポキシ樹脂組成物及びそれを用いた電子機器に関する。

【0002】

【従来技術】

携帯機器やノートブックパソコンなどの携帯用電子機器の電源として高電圧、軽量でエネルギー密度の高いリチウムイオン電池が主流になっているが、電池性能として高容量化、薄型化、軽量化が年々進められている。

薄型化及び軽量化に対しての対策として、従来の金属製電池容器に変わってアルミラミネートフィルム外装を使用したリチウムイオン電池などの開発が各社で進められている。また、携帯機器に内蔵されるという点から劣悪な使用環境での安全性の保証が年々高まっている。たとえば高温化での使用環境では電解質に用いられている液体の蒸気圧が高くなる。また、電解質の分解によりガスが発生し、容器内の内圧が上昇し、電解質が漏れ出す危険があった。これらの対策としてリチウムイオン電池には安全性の点から過電流や過放電の発生を抑える保護回路基板が装着されており、その保護基板を水分、バッテリー電解液、その他の外部から進入する液体等から保護し、回路基板上で電流がリークするのを防ぐ必要があった。

【0003】

これまで、電子機器における外的要因に対する保護として、耐水性の向上のため、外部に露出した端子部分をウレタン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等による保護層をコーティングすることにより対策をおこなっていた（特許文献1参照）。しかしながら、このような樹脂組成部によるコーティングにおいては、耐水性は保持できるものの、リチウムイオンバッテリーに用いられている非水溶

媒電解液のような、極性が強く、ポリマーの溶解性が高い電解液に耐性を持ったコーティング材は存在しなかった。

【0004】

すなわち、これまで一般に用いられているコーティング材を使用した場合は、電解液が漏れた場合、コーティング層が劣化し、剥離してしまうさらに基板表面の配線間にリーク電流が発生し、過電流により内蔵されたヒューズが動作し、短絡に至りバッテリーの不良発生につながっていた。この対策として保護基板の取り付け位置からの検討、保護基板の回路設計から露出する外部端子を減らす検討が進められているが、十分な対策処方が無かった。また、バッテリー本体を全て有機皮膜などで被う方法があるが、電解液の劣化にともなう、電解液のガス化により、内圧が生じた場合の危険性がさらに増すため十分な改良方法がなかった。

【0005】

【特許文献1】 特開平8-283409号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来のリチウムイオンバッテリーのような非水電解液を用いた電子機器における前記問題点に鑑みてなされたもので、バッテリー回路基板保護用コーティング材分野の液状エポキシ樹脂組成物において、現状の回路基板用コーティング材の課題であった耐電解液性、耐水性、耐熱性、回路基板や実装部品との接着性に優れ、冷熱サイクル時に発生する樹脂クラックを抑えることのできる液状エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とするものであり、コーティング時にトラブルの原因となる貯蔵安定性の問題点がなく、従来問題点となっていたバッテリーの寿命を大幅に改良できるコーティング材を提供するものである。

【0007】

【問題を解決するための手段】

本発明は、(a) エポキシ樹脂、
(b) フェノール化合物及び有機金属化合物からなる潜在性触媒、
(c) ブチラール樹脂、
及び

(d) 無機質充填剤

とを含有することを特徴とするコーティング用エポキシ樹脂組成物である。

【0008】

前記本発明において、前記無機質充填剤の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下で、前記コーティング用エポキシ樹脂組成物中における該無機質充填剤の占める割合が10重量%以上80重量%以下であることが好ましい。また、前記本発明において、前記有機金属化合物が、金属錯体であることが好ましい。また、前記本発明において、前記フェノール化合物が、ビスフェノールSであり、また前記金属錯体が、ジルコニウム系化合物からなるものであることが好ましい。さらに、前記本発明において、前記エポキシ樹脂が、エポキシ樹脂ホモ重合体であることが好ましい。

【0009】

第2の本発明は、非水電解液を用いた電池に近接して配置されたバッテリー保護回路を有する電子機器であって、該バッテリー保護回路が、エポキシ樹脂と、フェノール化合物及び有機金属化合物からなる潜在性触媒と、ブチラル樹脂と、無機質充填剤とを含有するエポキシ樹脂組成物によって被覆されたものであることを特徴とする電子機器である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態について詳細に説明する。

(エポキシ樹脂)

本発明のコーティング用エポキシ樹脂組成物について詳細に説明すると、本発明において、第1の成分であるエポキシ樹脂は分子中にエポキシ基を少なくとも1個、好ましくは2個以上有するものであれば特に限定されることなく用いることができ、グリシジルエーテル、グリシジルエステルなどの末端エポキシを持つ化合物、内部エポキシを持つ化合物、脂環エポキシ基等が挙げられる。

【0011】

このエポキシ樹脂の具体例としては、例えば次のようなものが挙げられる。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェ

ニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、トリスーヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、その他の多官能型エポキシ樹脂のほか、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネートやヒダントインエポキシの如き含複素環エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテルやペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルなどの脂肪族系エポキシ樹脂、脂肪族もしくは芳香族カルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、オルソーアリルフェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのそれぞれの水酸基のオルソ位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などである。

また、難燃性を付与させる目的の臭素化したエポキシ樹脂なども用いることができる。さらに、ここでのエポキシ樹脂は、低粘度で取扱い易い樹脂組成物を調製する観点から、室温における粘度が500ポアズ以下、さらには300ポアズ以下の室温で液状のエポキシ樹脂が好ましい。液状エポキシ樹脂の具体例としては、たとえば、エピコート825、エピコート827、エピコート828、エピコート828EL、エピコート828XA、エピコート834、エピコート801、エピコート801P、エピコート802、エピコート802XA、エピコート815、エピコート815XA、エピコート816A、エピコート819、エピコート806、エピコート806L、エピコート807（以上ジャパンエポキシレジン株式会社）、CEL-2021P（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量128~140、粘度200~350cP/25℃）、CEL-2021A（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量130~145、粘度200~450cP/25℃）、CEL-2000（1-ビニル-3,4-エポキシシクロヘキサン、1.5cP/25℃）、CEL-3000（1,2,8,9-ジエポキシリモネン、エポキシ当

量 93.5 以下、粘度 5~20 cP/25℃) (以上ダイセル化学工業製) や、デナコール EX-421、201 (レゾルシンジグリシジルエーテル)、211 (ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル)、911 (プロピレングリコールジグリシジルエーテル)、701 (アジピン酸ジグリシジルエステル) (以上ナガセ化成工業製) 等を用いることができる。これらのエポキシ樹脂は粘度、耐熱性、接着性、表面硬度の点から、混合して使用することができる。

【0012】

その他のエポキシ樹脂として、エポキシ基を持つ (メタ) アクリレートとして広く使用されているものも使用できる。その具体例としては、グリシジルメタクリレート、2-メチルグリシジルメタクリレート、エポキシ化イソプレニルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキサンメタノール (メタ) アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキサンメタノールの ϵ -カプロラクトン変性物の (メタ) アクリル酸エステル (例えば、ダイセル化学工業 (株) 社製、サイクロマー M100 (エポキシ当量 196~213)、同 A200 (エポキシ当量 182~195)、同 M101 (エポキシ当量 326~355)) 等も単独、又は、他の共重合可能な重合性単量体と共重合して用いることができる。

【0013】

共重合に用いられる重合性単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、水酸基含有 (メタ) アクリル酸アルキルエステル、脂環式 (メタ) アクリル酸エステル、アクリル酸芳香族エステル、環内に 3 級炭素を含み炭素数が 7~20 である脂環式メタクリル酸エステル等の不飽和脂肪酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；N-アルキル基置換マレイミド、N-シクロアルキル置換マレイミド、N-フェニルマレイミド等の N-置換マレイミド等がある。

【0014】

エポキシ基を持つ (メタ) アクリレート等を単独で又は他の共重合可能な重合性単量体と重合させる場合、開始剤を用いることができる。開始剤としては、過

硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2、4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジセチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、AIBN（2，2'-アゾビスイソブチロニトリル）、ABN-E（2，2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル））、ABN-V（2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル））、パーブチルO（*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート）などを使用することができる。

【0015】

上記エポキシ樹脂の重合温度は、40～150℃、好ましくは60～130℃、さらに好ましくは、100～120℃である。重合温度が上記範囲より高いと、重合が不安定になり高分子量の化合物が多く生成し、上記範囲未満では、反応時間がかかりすぎ好ましくない。

【0016】

上記重合時に使用する溶媒は、他のエポキシ樹脂（a）を使用することもできる。また、通常のイオン重合性を持たない溶剤を使用して重合体を合成した後、脱溶剤を行ってからエポキシ樹脂（a）で希釈して樹脂組成物とすることができる。上記イオン重合性を持たない溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族系の溶剤や、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピレングリコールアセテートなどが挙げられ、これらを単独または、混合して使用することができる。

【0017】

以上に説明したように、本発明においては、各種エポキシ樹脂を採用することができるが、エポキシ樹脂以外の重合成分を含まないエポキシ樹脂ホモポリマーを構成するエポキシ樹脂が、特に耐溶剤性に優れ、かつ、機械的特性も電子機器用コーティング剤として優れているため好ましい。

【0018】

(潜在性触媒)

本発明においては、硬化触媒として、潜在性触媒能を有するフェノール化合物及び有機金属化合物を混合して用いる。

【0019】

本発明において第1の潜在性触媒である硬化触媒として用いられるフェノール化合物としては、下記化学式(1)で表されるものが挙げられる。

【0020】

【化1】



【0021】

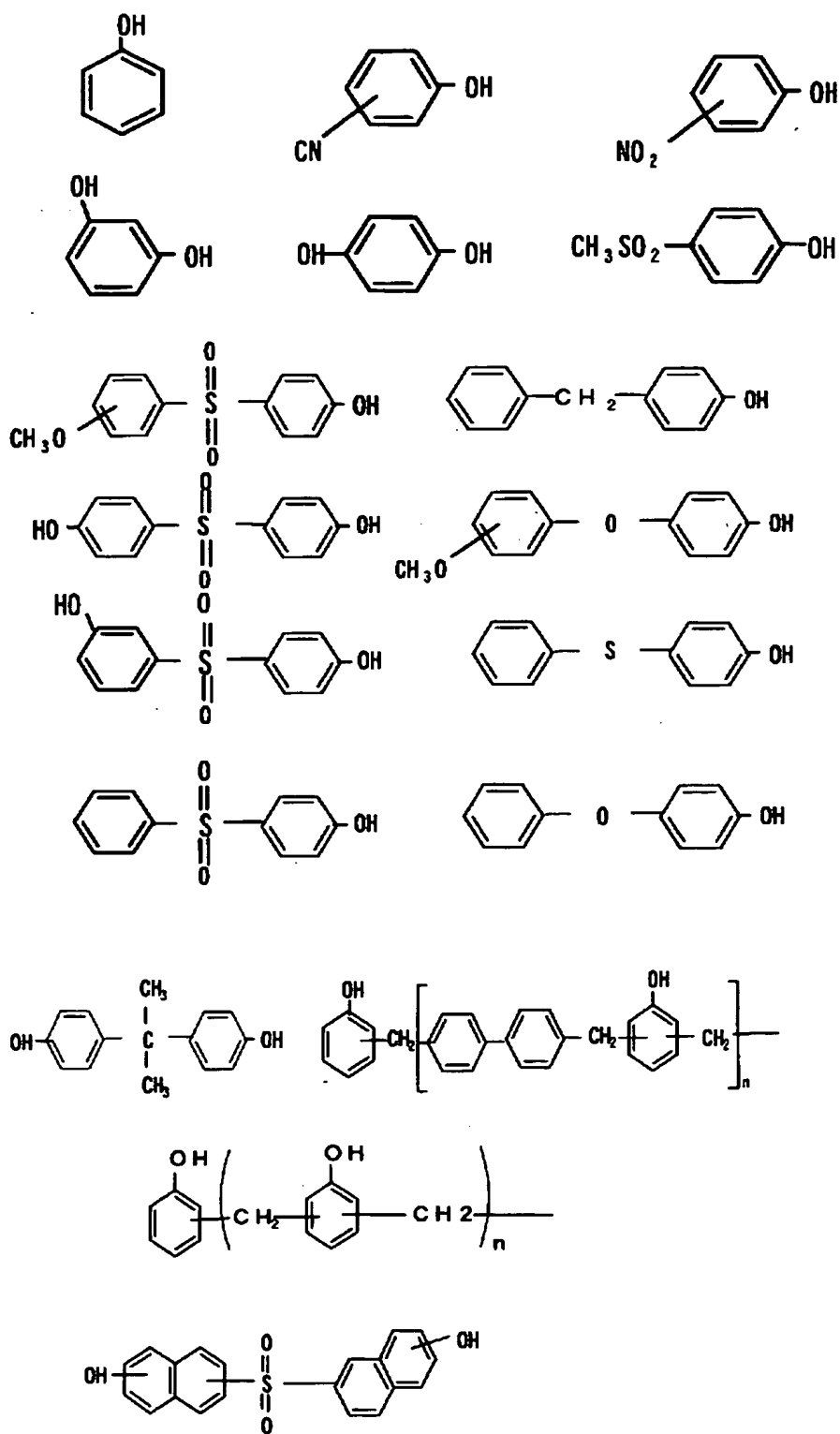
(上記化学式(1)中、Arは置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基を表わし、nは1～10の整数である。)

【0022】

前記化学式(1)で表わされる化合物のより具体的な例としては、以下に示す化合物を挙げることができる。

【0023】

【化2】



【 0 0 2 4 】

これらのフェノール化合物は、単独でまたは複数種を組み合わせる用いることができる。

【0025】

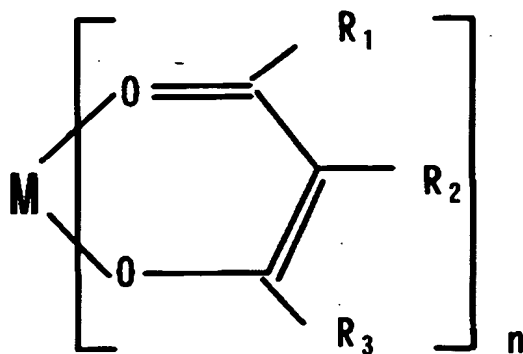
本発明の第1の潜在性触媒として、上述したようなフェノール化合物を配合する場合には、その配合量は、樹脂に対して0.1～50重量%程度とすることが好ましい。0.1重量%未満の場合には、硬化反応を十分に進行させることが困難となる。一方、50重量%を越えると、作業性や硬化物の吸湿性、機械的強度が低下する傾向にある。

【0026】

また、本発明の第2の潜在性触媒である有機金属化合物は、硬化触媒として作用し、例えば、下記一般式で表わされる金属塩や金属錯体を使用される。

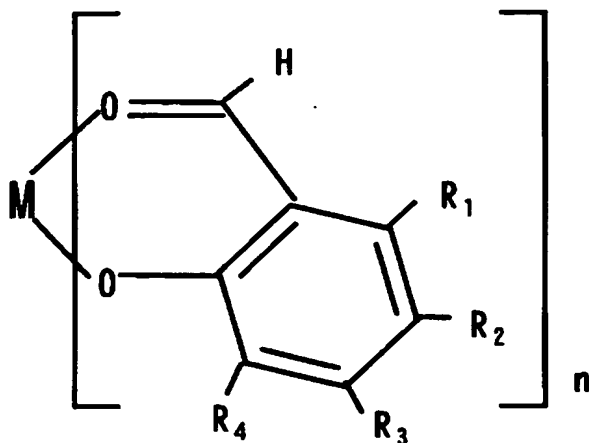
【0027】

【化3】



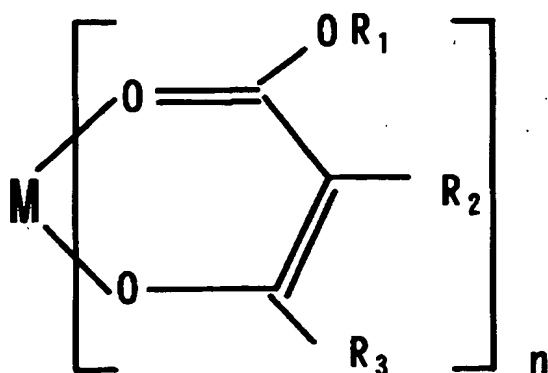
化学式(3)

【化 4】



化学式 (4)

【化 5】



化学式 (5)

【0028】

(M は、 Zr 、 Al 、 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、および Zn からなる群から選択される元素である。 n は2～4の整数である。)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。)

【0029】

上述の化学式(3)～(5)で表わされる化合物においては、金属原子(M)の結合手が全て配位子と結合している必要はなく、アルコキシ基、フェノキシ基

、アシロキシアシルオキシ基、 β -ジケトナト基、*o*-カルボニルフェノラート基等と結合したものであってもよい。また上述したような有機金属化合物は、単独または2種以上を混合して用いることができる。

【0030】

本発明のエポキシ樹脂系組成物において、前記有機金属錯体の配合量は、エポキシ樹脂に対し0.01～20重量%、さらには0.1～10重量%に設定されることが好ましい。これは、有機金属化合物の配合量が0.01重量%未満だと、エポキシ樹脂を硬化させる際の重合効率が不十分となる傾向があり、逆に20重量%を越えると、硬化物の密着性、耐熱性や耐湿信頼性の低下を招くおそれがあるうえ、コスト高をも招くからである。

【0031】

ここで、アルコキシ基としては炭素数1～10の例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基等が挙げられ、フェノキシ基としては、フェノキシ基、*o*-メチルフェノキシ基、*o*-メトキシフェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基等が挙げられ、アシルオキシ基としては、アセタト、プロピオナト、イソプロピオナト、ブチラト、ステアラト、エチルアセトアセタト、プロピルアセトアセタト、ブチルアセトアセタト、ジエチルマロラト、ジビバロイルメタナト等の配位子が挙げられ、 β -ジケトナト基としては、例えばアセチルアセトナト、トリフルオロアセチルアセトナト、ヘキサフルオロアセチルアセトナト、等の配位子が挙げられ、*o*-カルボニルフェノラート基としては、例えばサリチルアルデヒダト等が挙げられる。

【0032】

さらに材料の貯蔵安定性の向上を目的として構造鎖の配位子中において、 R_1 、 R_2 、 R_3 あるいは R_4 のうち少なくとも1つ以上に炭素数が10以上の長鎖を導入した有機金属化合物をもちいてエポキシ樹脂にフェノール化合物と有機金属化合物を混合した樹脂組成物中において有機金属化合物がコロイドやミセル、結晶等の形態をとることにより、有機金属化合物が樹脂成分から隔離されている

状態を利用することができる。これは、加熱、冷却によって可逆的に溶解、析出を行う性質ものを使用することにより、時間経過による粘度の増加や硬化を防ぎ、使用可能な時間を従来のエポキシ樹脂組成物よりも長くすることができる。さらに有機金属化合物の触媒作用の潜在性が貯蔵安定性試験等により確認できればそれらの大きさはいかなるものでもよいが、好ましくは、それらの有機金属化合物の平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のものが確認できればよい。例えばエポキシ樹脂と有機金属化合物を混合した樹脂組成物中で析出した有機金属化合物を樹脂ごとガラス板上に採取し、次いで加熱しながら顕微鏡で観測することにより、析出して濁っている有機金属化合物が溶解して透明になればよい。さらに樹脂組成物中の有機金属化合物の溶解に由来する吸熱ピークがDSC（示差走査熱量測定）等において確認されれば、より好ましい。

【0033】

前記化学式（3）～（5）で表わされ、加熱、冷却によって可逆的に溶解、析出を行う性質を有するために導入する有機基としては、例えば、オクタデシルアセトアセテート基、ヘキサデシルアセトアセテート基、テトラデシルアセトアセテート基、ドデシルアセトアセテート基、オクチルサリチルアルデヒド基、オクタデシルアセトアセテート基などを有した金属化合物が、貯蔵安定性が高くしかも熱硬化性が良好であるため特に望ましい。

【0034】

有機金属化合物の具体例としては、有機ジルコニウム化合物、有機アルミニウム化合物が最適であり、具体的には、有機ジルコニウム化合物としてテトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラフェノキシジルコニウム、テトラパラメチルフェノキシジルコニウム、イソプロポキシテトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラアセトキシジルコニウム、テトラステアラトジルコニウム、テトラブチラトジルコニウム、テトラプロピオナトジルコニウム、テトライソプロピオナトジルコニウム、テトラアセチルアセトナトジルコニウム、テトラトリフルオロアセチルアセトナトジルコニウム、テトラヘキサフルオロアセチルアセトナトジルコニウム、テトラエチルアセトアセタトジルコニウム、テトラサリチルアルデ

ヒダトジルコニウム、テトラジエチルマロラトジルコニウム、テトラプロピルアセトアセタトジルコニウム、テトラブチルアセトアセタトジルコニウム、テトラジビバロイルメタナトジルコニウム、トリスアセチルアセトナトジビバロイルメタナトジルコニウム等を用いることができる。

【0035】

有機アルミニウム化合物としてはトリスメトキシアルミニウム、トリスエトキシアルミニウム、トリスイソプロポキシアルミニウム、トリスフェノキシアルミニウム、トリスパラメチルフェノキシアルミニウム、イソプロポキシジエトキシアルミニウム、トリスブトキシアルミニウム、トリスアセトキシアルミニウム、トリスステアラトアルミニウム、トリスブチラトアルミニウム、トリスプロピオナトアルミニウム、トリスイソプロピオナトアルミニウム、トリスアセチルアセトナトアルミニウム、トリストリフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスヘキサフルオロアセチルアセトナトアルミニウム、トリスエチルアセトアセタトアルミニウム、トリスサリチルアルデヒダトアルミニウム、トリスジエチルマロラトアルミニウム、トリスプロピルアセトアセタトアルミニウム、トリスブチルアセトアセタトアルミニウム、トリスジビバロイルメタナトアルミニウム、ジアセチルアセトナトジビバロイルメタナトアルミニウム等を用いることができる。

。

【0036】

本発明のフェノール化合物及び有機金属化合物は、あらかじめエポキシ樹脂に予備混合しておくことが、エポキシ樹脂系の均一反応の点で好ましい。混合方法は、室温または、加熱により、一般に混合機といわれている装置を用いて混合することができる。潜在性触媒を混合せずに用いた場合、局部的に反応が進行し、材料の特性を引き出すことが困難となる。

【0037】

(ブチラール樹脂)

本発明に用いるブチラール樹脂としてはポリビニルアルコールを酸触媒のもとでブチルアルデヒドを加えることにより得られるポリマーであれば、いかなるものも使用できる。さらに酢酸ビニル、ビニルアルコールとの共重合タイプの使用

も可能である。

ブチラール樹脂の具体例としては、エスレック BL-1, BL-1H, BL-2, BL-5, BL-10, BL-S, BL-SH, BX-10, BX-L, BM-1, BM-2, BM-5, BM-S, BM-SH, BH-3, BH-6, BH-S, BX-1, BX-3, BX-5, KS-10, KS-1, KS-3, KS-5 (以上、積水化学工業社製) などがあり、エポキシ樹脂との相溶性、樹脂粘度の点から適宜選択することが可能である。

【0038】

さらに本発明のブチラール樹脂はエポキシ樹脂の弾性率を低減させるゴム成分であり、冷熱サイクルテスト時のクラック発生を抑えるために添加する成分である。添加量はエポキシ樹脂に対して 0.1 重量% から 50 重量% の範囲で使用でき、さらに好ましくは 1 ~ 20 重量% の範囲である。添加量が少ない場合は弾性率を低減させる効果は無く、50 重量% を超えるとエポキシ樹脂系の粘度が上昇してしまい、作業性の低下につながる。さらに、エポキシ樹脂に対する分散を考慮して、あらかじめエポキシ樹脂に溶解混合することも可能である。

【0039】

(無機質充填材)

本発明に用いる無機質充填材としては、熔融シリカ、結晶性シリカ、ガラス、タルク、アルミナ、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マグネシア、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、雲母などが使用でき、これらのうち特に熔融シリカ、結晶性シリカが特に好ましい。また、無機質充填材の形状としては破碎状、球状、亜球状、繊維状、燐ペン状、のものが使用でき、特に、液状樹脂の細部間隙への充填性を考慮して、平均粒径 10 μ m 以下の球状、亜球状の充填剤が特に好ましい。また、耐クラック性の補強効果を狙って繊維状のものも使用できる。繊維状の充填剤としては、チタニア、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カリウム、塩基性マグネシウム、酸化亜鉛、グラファイト、マグネシア、硫酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、二ホウ化チタン、 α -アルミナ、クリソタイル、ワラストナイトなどのウイスキー類、また、E ガラス繊維、シリカアルミナ繊維、

シリカガラス繊維などの非晶質繊維の他チラノ繊維、炭化ケイ素繊維、ジルコニア繊維、 γ アルミナ繊維、 α -アルミナ繊維、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維などの結晶性繊維などがある。

以上の繊維状充填材としては平均繊維径 $5\ \mu\text{m}$ 以下、最大繊維長 $10\ \mu\text{m}$ 以下のものが細部への充填性の点で好ましい。

【0040】

本発明に用いる無機質充填剤は、コーティング用エポキシ樹脂組成物の総量に対して10重量%以上の範囲で使用できる。無機質充填剤が少ない場合、硬化物の熱膨張率が大きくなり、耐熱衝撃性が充分でなくなる。また、80重量%を越えると樹脂組成物の流動性が不十分となり、間隙への充填性が低下し、未充填などが発生する原因となるので好ましくない。

【0041】

(他の添加剤)

さらに、耐クラック性を向上させるため、本組成物の弾性率を下げる目的で熱性熱可塑性樹脂、ゴム成分、各種オリゴマーなどを添加しても良い。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、MBS樹脂、ABS樹脂また、シリコンオイル、シリコン樹脂、シリコンゴム、フッ素ゴムなどにより変性することができる。また、各種プラスチック粉末、各種エンジニアリングプラスチック粉末などを添加し、低応力性を付与することも可能である。低応力を付与する成分の最大粒子サイズとしては、 $10\ \mu\text{m}$ 以下で、好ましくは、 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。本発明の液状エポキシ樹脂組成物中の各種変性剤のエポキシ樹脂コーティング材料中の粒子サイズが大きい場合には、コーティングした表面が劣り、細部への充填性に劣りボイトが発生してしまう。この他、必要に応じてさらにプリント基板及び実装された半導体パッケージ、金属端子との接着性を向上させるための接着性付与剤、界面活性剤、カップリング剤、着色剤等を配合することもできる。さらに粘度調整剤として反応型低分子エポキシ樹脂、溶媒などを添加することができる。本発明の液状エポキシ樹脂組成物は三本ロール、ボールミル、らいかい機、ホモジナイザー、自公転式混合装置、万能混合機、押出し機、ヘンシェルミキサー等を用いてフィラー成分と樹

脂成分とを均一に混合後、ディスペンサー等に充填し、使用することができる。

【0042】

(用途)

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は保護基板のコーティング材に使用する以外にも、精密電子部品、精密電気部品、自動車部品、航空宇宙材料、摺動材料、耐熱積層板、マウント剤、注型材料分野の他、耐熱接着剤や耐熱塗料としての使用も可能である。

【0043】

(作用)

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、

- (a) エポキシ樹脂
- (b) 潜在性触媒としてのフェノール化合物及び有機金属化合物
- (c) ブチラール樹脂
- (d) 無機質充填剤

を含有するエポキシ樹脂組成物で、従来のエポキシ樹脂コーティング剤組成物に比べて耐冷熱サイクルクラック性、接着性、コーティング性に優れた液状エポキシ樹脂組成物であり、一液性で貯蔵安定性の問題点なく、従来問題点となっていた長期耐湿信頼性、冷熱クラック性に優れた保護基板用コーティング樹脂組成物であり、信頼性の高いバッテリーを製造することができるものである。

【0044】

【実施例】

以下本発明の実施例を詳細に説明する。

尚、以下の実施例および比較例の各組成物の配合割合はすべて重量%である。

【0045】

(実施例1～8) 及び (比較例1～3)

下記表1の組成表に従って充填剤成分と樹脂成分をそれぞれ配合し、三本ロールを用いて回転数30rpm室温で10分間混合した。ついで混合した材料をディスペンサーに仕込み部品が実装されたテスト基板の一部をエポキシ樹脂でコーティングした。基板サイズは、60mm×25mm厚さ0.2mmとした。次い

で基板を60℃×1時間、130℃×1時間熱処理し、耐電解液性テストを実施した。またテスト用基板の対向電極間に電解液を滴下し、電圧DC18V、電流3.0Aを印荷し、リーク電流チェックを行なった。また、耐クラック性のテストとして-65℃～120℃での冷熱サイクルテストを実施し、各サイクルでのクラック発生率を調べた。

【0046】

テスト基板を用いたテスト

図1に示すテスト基板を用いて電極部に樹脂をコーティングし、短絡電流の発生時間をチェックした。また、テスト基板について、冷熱サイクルテストを実施し、クラックの発生の有無をチェックした。

なおテストの方法は以下の通りである。

コーティング樹脂の外観： コーティングした樹脂を顕微鏡観察による表面観察により、ボイドの発生、剥離箇所の発生の有無、塗膜の均一性を観察した。

クラック発生の有無： コーティングした樹脂の外部クラックの発生の有無を冷熱サイクルテスト後に顕微鏡で観察した。

接着性（レッドインクテスト）： レッドインクの入ったプレッシャクッカーにコーティング基板を入れ、2.5atm雰囲気で2時間処理し、この基板を水洗浄し、水分をふき取った後、顕微鏡によりコーティング材と基板界面へのインクの侵入を観察した。

耐電解液性テスト： 50℃の電解液に基板を2時間浸漬し、電解液を洗浄後、塗膜の状態を観察した。

短絡発生時間： 回路基板の電極部に樹脂をコーティングし、アフターキュア後、18V印荷し、イオンマイグレーションによるリーク電流の発生の有無と、短絡までの時間を調べた。

【0047】

さらに、試作した液状エポキシ樹脂組成物用いて下記の一般特性を測定した。

ゲル・タイム： 130℃熱版上での硬化速度を測定した。

貯蔵安定性： コーティング材の貯蔵安定性のテストとして25℃雰囲気に材料を保管し、粘度変化を調べた。

粘度（25℃）： 東機産業製E型粘度計を用いて25℃における粘度を測定した。

ガラス転移点： セイコー電子製TMAを用いてガラス転移点を測定した。

熱膨張率： セイコー電子製TMAを用いて熱膨張率を測定した。

曲げ強度及び弾性率： JIS K-6911に従って測定した。

吸水率（85℃85%168時間）： TABAI製高温恒湿槽を用いて吸水率を測定した。

以上の結果を表2に示す。

【0048】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
エポキシ樹脂 A	30	-	-	30	30	30	30	-	32	15.8	18.9
エポキシ樹脂 B	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
エポキシ樹脂 C	-	-	30	-	-	-	-	34	-	-	-
エポキシ樹脂 D	4	4	4	4	4	4	4	-	4	4	4
硬化剤 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.8	-
硬化剤 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.6
金属錯体 A	1.75	1.75	1.75	-	-	1.75	1.75	1.75	1.75	-	-
金属錯体 B	-	-	-	1.75	-	-	-	-	-	-	-
金属錯体 C	-	-	-	-	1.75	-	-	-	-	-	-
マイクロカプセル型硬化触媒	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.9	2
フェノール化合物 A	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	-	1.75	1.75	1.75	-	-
フェノール化合物 B	-	-	-	-	-	1.75	-	-	-	-	-
ブチラール樹脂 A	2	2	2	2	2	2	-	2	-	2	2
ブチラール樹脂 B	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-
充填剤	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	50
カップリング剤	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3
着色剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
界面活性剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

【0049】

なお、上記表 1 に記載した樹脂組成物を構成する各成分の表記は次の材料を表している。

エポキシ樹脂 A：ビスフェノール F 型エポキシ樹脂（ジャパネポキシレジン（株）製エピコート 807）

エポキシ樹脂 B：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパネポキシレジン（株）製エピコート 828）

エポキシ樹脂 C：脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学（株）製セロキサイド 2021P）

エポキシ樹脂 D：1, 6 シクロヘキサンジオールジグリシジルエーテル（大日本インキ化学工業（株）製 EPICRON 726D）

硬化剤 A：4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（日本理化学（株）製リカシッド MH-700）

硬化剤 B：複素環式ジアミン（ジャパネポキシレジン（株）製エポメート B002）

金属錯体 A：ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（松本製薬工業（株）製）

金属錯体 B：アルミニウムトリアセチルアセトネート（川研ファインケミカル（株）製）

金属錯体 C：ジルコニウムテトラ（オクタデシルアセトアセテート）

マイクロカプセル型硬化触媒：（旭化成（株）製ノバキュア-HX-3088）

フェノール化合物 A：4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（日華化学（株）製 BPS-P）

フェノール化合物 B：カテコール-0-ジヒドロキシベンゼン

ブチラル樹脂 A：（積水化学工業（株）製エスレック BL-S）

ブチラル樹脂 B：（積水化学工業（株）製エスレック BL-1）

充填材：合成シリカ（アドマテックス（株）製アドマファイン SOE5）

カップリング剤：（日本ユニカー（株）製 A-187）

着色剤：カーボンブラック（三菱化学（株）製 MA-600）

界面活性剤：フッ素系界面活性剤（住友スリーエム（株）製 FC-430）

【0050】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ゲル・タイム(130℃, sec)	180	210	32	290	540	120	100	26	185	190	140
粘度(25℃, mPa·s)	3860	6430	2563	3480	3350	4320	3987	7765	2466	2967	5758
ガラス転移点(℃)	125	122	128	115	98	128	123	134	126	131	92
熱膨張率 α_1 ($\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$)	35.4	34.7	39.4	36.6	41.5	32.3	32.6	32.0	35.8	36	34.2
曲げ強度[25℃] (Mpa)	14.7	16.8	17.8	13.6	12.8	14.9	15.1	16.8	15.1	16.1	16.5
曲げ弾性率[25℃] (GPa)	1150	1230	1290	1203	1106	1287	1260	1250	1480	1210	1210
吸水率[85℃, 85%, 168H] (ppm)	3600	4500	5400	3500	3250	3820	3100	2890	3300	6400	4200
貯蔵安定性(25℃)	69	32	16	73	186	64	73	25	150	120	0.04
初期粘度の2倍値になる日数(日)											
コーティング樹脂の外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接着性(レッドインクテスト)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
短絡発生時間(日)	発生なし	発生なし	発生なし	発生なし	発生なし	発生なし	発生なし	発生なし	4	1	12
冷熱サイクルテスト(-6	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	17/20	8/20
5~120℃)	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	20/20	19/20
(サイクル)クラック発生											
個数/供試材料数	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	-	20/20
耐電解液性テスト 50℃, 2 時間処理	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△

【0051】

以上の実施例及び比較例の結果、詳述したように本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、比較例1ないし比較例3のエポキシ樹脂コーティング用組成物と比較して、コーティング性においても優れた塗膜性を有し、ボイド発生、剥離発生の発生も無く、細部への充填性に優れている。また、一般特性の点に於いても、貯蔵安定性に優れ、低粘度で高いガラス転移点、低熱膨張率、優れた機械特性を有し、耐熱性樹脂であり、さらに、コーティング材を用いた基板は、耐湿信頼性に優れ、冷熱サイクルテストに於いても耐クラック性に優れていることがわかる。従って本発明の液状エポキシ樹脂組成物を用いてリチウムバッテリー用保護基板をコーティングすると、長期にわたって良好な信頼性を有するバッテリー装置を製造することができる。

【0052】**【発明の効果】**

本発明によれば、バッテリー保護回路の表面被覆に用いるのに適した短絡発生のおそれのないコーティング用組成物を実現することができる。また、このコーティング用組成物を被覆に用いた電子機器においては、耐久性に優れた機器を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

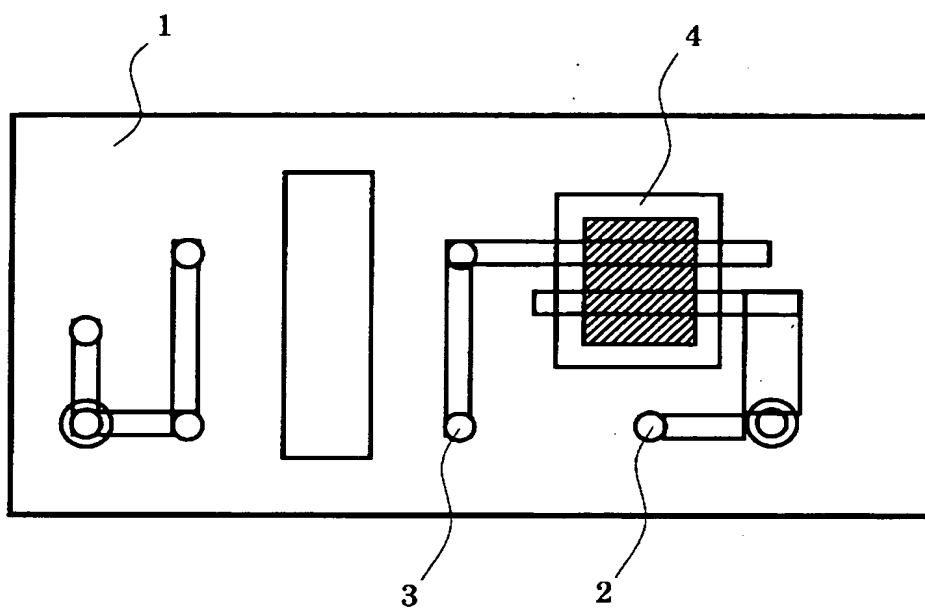
【図1】 試験に用いたテスト用基板の概略上面図。

【符号の説明】

- 1…テスト基板
- 2…電極
- 3…電極
- 4…コーティングエリア

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐電解液性、耐水性、耐熱性、接着性、冷熱サイクル時の樹脂クラック発生抑止、貯蔵安定性に優れた組成物であり、これを用いてコーティングしたバッテリー寿命を大幅に改良できるコーティング材を提供する。

【解決手段】 本発明は（a）エポキシ樹脂、（b）潜在性触媒としてのフェノール化合物及び金属錯体、（c）ブチラル樹脂、（d）無機質充填剤から成るエポキシ樹脂組成物で、エポキシ樹脂が室温で液状であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。このエポキシ樹脂は室温において液状で、エポキシ樹脂に潜在性触媒をあらかじめ予備混合されていることが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 5 2 3 1 1
受付番号	5 0 3 0 0 3 2 6 4 0 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-052311

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日 2001年 7月 2日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 氏 名 株式会社東芝

2. 変更年月日 2003年 5月 9日
 [変更理由] 名称変更
 住所変更
 住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 氏 名 株式会社東芝